

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 037 026**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(46)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
31.07.85

(51)

Int. Cl.: **C 11 D 3/39, C 11 D 17/00,**
C 11 D 3/22

(21)

Anmeldenummer: **81102083.3**

(22)

Anmeldetag: **20.03.81**

(54)

Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, leichtlöslichen Granulates mit einem Gehalt an Bleichaktivatoren.

(30)

Priorität: **28.03.80 DE 3011998**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.81 Patentblatt 81/40

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
31.07.85 Patentblatt 85/31

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56)

Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 048 331
DE - B - 1 162 967

(73)

Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Postfach 1100 Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72)

Erfinder: **Saran, Herbert, Dr., Nettchesfeld 32, D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**
Erfinder: **Witthaus, Martin, Dr., Burgmüller-Strasse 1, D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**
Erfinder: **Smulders, Eduard, Dr., Elberfelder Strasse 166, D-4010 Hilden (DE)**
Erfinder: **Schwadlke, Karl, Taubenweg 25, D-5090 Leverkusen 3 (DE)**
Erfinder: **Vogt, Günther, Dr., Kokenstrasse 20, D-4154 Tönisvorst (DE)**

EP 0 037 026 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Unter Bleichaktivatoren werden Verbindungen verstanden, die in wäßrigen, Wasserstoffperoxid oder Perhydrate enthaltenden Lösungen unter Bildung von bleichend wirkenden Persäuren reagieren. Zu den besonders wirksamen Bleichaktivatoren zählen N-acylierte Amine, Amide und Glykolurile, wie sie beispielsweise aus der DE-B-1 162 987, DE-B-1 291 317, DE-A-2 038 106 und DE-B-1 594 865 bekannt sind. In der DE-B-1 162 967 wird vorgeschlagen, diese Bleichaktivatoren vor der Weiterverwendung, insbesondere vor dem Einsatz in Wasch- und Bleichmitteln mit einem wasserlöslichen Überzugsmittel zu versehen, wobei das Überzugsmittel beispielsweise aus Carboxymethylcellulose bestehen kann. Dieses Überzugsmittel kann in Wasser gelöst in feinverteilter Form auf den Aktivator aufgesprüht werden, worauf das überzogene Material getrocknet wird. Es wird die Empfehlung ausgesprochen, den Aktivator vor dem Überziehen zu granulieren, jedoch fehlen Hinweise, in welcher Weise und mit welchen Granulationshilfsmitteln dies durchgeführt werden soll. Arbeitet man nach den Angaben der DE-B-1 162 967 und besprüht einen derartigen Bleichaktivator, beispielsweise das Tetraacetylen-diamin, mit einer wäßrigen Carboxymethylcellulose-Lösung in einem Granulator, so treten erhebliche Probleme auf. Es lassen sich nämlich wäßrige Lösungen mit einem Gehalt von mehr als 5 Gewichtsprozent an Carboxymethylcellulose wegen ihrer hohen Viskosität und gelartigen Beschaffenheit bei technischen Granulationsprozessen nicht mehr handhaben. Um eine ausreichend starke Hüllschicht auf den Aktivatorpartikeln zu erzeugen, müssen daher sehr große Mengen an den verhältnismäßig stark verdünnten Celluloseetherlösungen verarbeitet werden. Wenn, wie im Beispiel 10 der DE-B-1 162 967 angegeben, 18 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose auf den Bleichaktivator aufgebracht werden sollen und unterstellt man, daß eine hinsichtlich ihrer hohen Viskosität gerade noch verarbeitbare 5prozentige Lösung benutzt wird, so wären hierfür 360 Gewichtsprozent (bezogen auf Aktivatormenge) an 5prozentiger Celluloseether-Lösung erforderlich. Es läßt sich jedoch zeigen, daß bei Anwendung von mehr als 20 bis 30 Gewichtsprozent einer derartigen Lösung bereits klumpige bis breiartige Massen anstelle brauchbarer Granulate entstehen. Aus diesem Grund wird auch in Spalte 3 der DE-B-1 162 967 vorgeschlagen, alkoholische Lösungen der Carboxymethylcellulose zu verwenden. Diese erfordern jedoch die Installation aufwendiger Explosionsschutzvorrichtungen und verursachen hohe Kosten für die Rückgewinnung des Lösungsmittels. Für technische Zwecke ist ein solches Verfahren ungeeignet. Die gleichen Probleme treten auf, wenn man anstelle einer Celluloseether-Lösung, die ebenfalls in der DE-B-1 162 967 vorgeschlagenen, in organischen Lösungsmitteln gelösten Fettsäuren, Fettsäurealkanolamide, Fettalkohole und Carbowaxe als Hüllmaterial einsetzt. Erschwerend kommt hinzu, daß sich derartige Hüllmaterialien in kalten Bleichlösungen nicht oder nur sehr langsam lösen und daher der gewünschte Kaltbleicheffekt unterdrückt wird.

Aus der DE-A-2 048 331 ist ein Verfahren zur Herstellung umhüllter, granulierter Bleichaktivatoren bekannt, bei dem der Aktivator zunächst mit einem zur Umhüllung oder Granulierung geeigneten Mittel trocken vermischt und in einem zweiten Schritt mit Wasser beziehungsweise in Wasser gelösten Granulierhilfsmitteln oder Filmbildnern besprüht und granuliert wird. Zur Herstellung der trockenen Vorgemische werden entweder wasserlösliche, in Waschmitteln übliche Gerüstsalze, wie Kristallwasser bindende Phosphate, Polyphosphate, Carbonate und Silikate von Alkalimetallen oder wasserunlösliche Füllstoffe, wie Kieselsäure, Magnesiumsilikat oder Magnesiumoxid vorgeschlagen. Man kann die gleichen wasserlöslichen, Kristallwasser bindenden Salze auch als Granulierhilfsmittel verwenden oder aber die trockenen Vorgemische mit einer wäßrigen Lösung filmbildender Stoffe, wie Cellulosederivate oder andere wasserlösliche Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs besprühen und gleichzeitig granulieren. Dieses Verfahren ist jedoch nur zur Herstellung von Granulaten mit einem vergleichsweise niedrigen Gehalt an Bleichaktivatoren, das heißt mit einem solchen von weniger als 50 Gewichtsprozent, brauchbar. Die Granulate lassen sich daher nur auf solchen Gebieten einsetzen, bei denen der hohe Anteil an Zuschlagstoffen nicht stört.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung gut schüttfähiger, gleichmäßig umhüllter und damit sehr stabiler Bleichaktivator-Granulate zu entwickeln, die einen wesentlich höheren Gehalt, beispielsweise einen von 90 Gewichtsprozent und mehr an aktiver Wirksubstanz aufweisen.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Aufgabe gelöst wird, ist ein Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, leicht löslichen Granulats mit einem Gehalt an Bleichaktivatoren, bei dessen Durchführung man in einer Misch- und Granuliertvorrichtung 90 bis 98 Gewichtsprozent (auf wasserfreie Bestandteile bezogen) des aus einer Verbindung aus der Klasse der N-acylierten Amine, Amide, Diketopiperazine und Glykolurile bestehenden und eine mittlere Korngröße von 0,01 bis 0,8 mm aufweisenden pulverförmigen Bleichaktivators mit 10 bis 2 Gewichtsprozent (auf wasserfreie Bestandteile bezogen) eines aus einer Verbindung aus der Klasse der wasserlöslichen Celluloseether, Stärke und Stärkeether bestehenden Granulierhilfsmittels in der Weise zusammenbringt, daß man den pulverförmigen Bleichaktivator in einer 1. Mischstufe mit 50 bis 100 Gewichtsprozent des insgesamt anzuwendenden, als schüttfähiges Pulver mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 0,8 mm vorliegenden Granulierhilfsmittels vermischt, worauf man in einer 2. Misch- und Granulationsstufe das Gemisch mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung, die den Rest des Granulierhilfsmittels in 0,1- bis 10gewichtsprozentiger Lösung enthält, befeuchtet und granuliert, worauf man den feuchten Granulat so viel Wasser

entzieht, daß der Wassergehalt weniger als 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 1-Gewichtsprozent, beträgt.

Unter »mittlerer Korngröße von 0,01 bis 0,8 mm« ist eine solche zu verstehen, bei der mehr als 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise mindestens 80 Gewichtsprozent der Partikel, eine Korngröße von 0,01 bis 0,8 mm und nicht mehr als 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, eine Korngröße von 0,8 bis höchstens 1,6 mm sowie nicht mehr als 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, eine Korngröße von weniger als 0,01 mm aufweisen. Die Korngröße der Feinanteile ist nach unten nicht begrenzt, vielmehr können auch staubfeine Partikel vorliegen. Die Mitverwendbarkeit solcher staubförmiger Anteile, die in technischen, nichtklassierten Pulverprodukten mit breitem Kornspektrum üblich sind, stellt einen zusätzlichen Vorteil des Verfahrens dar.

Als Bleichaktivatoren eignen sich die bekannten N-acylierten Amine, Diamine, Amide und Glykoluride, wie sie in den eingangs genannten Patentschriften offenbart sind. Es sind dies zum Beispiel Tetraacetyl-methylendiamin, Tetraacetyl-ethylendiamin, Diacetylanilin, Diacetyl-p-toluidin, 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin, Tetraacetyl-glykoluril, Tetrapropionylglykoluril, 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin und 1,4-Diacetyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin. Bevorzugt wird Tetraacetyl-ethylendiamin als Bleichaktivator eingesetzt.

In der ersten Mischstufe wird der pulverförmige Bleichaktivator mit einem Teil des ebenfalls als Pulver vorliegenden Granulierhilfsmittels vermischt. Der Anteil des in dieser Stufe zur Anwendung kommenden Granulierhilfsmittels beträgt 50 bis 100, vorzugsweise 80 bis 95 Gewichtsprozent des insgesamt verwendeten Granulierhilfsmittels. Es kann demnach in der 1. Mischstufe die Gesamtmenge oder nur ein Teil des Granulationshilfsmittels zugemischt werden. Die 2. Variante, bei der nur ein Teil des Granulationshilfsmittels trocken zugemischt und der Rest als Lösung in der 2. Stufe eingebracht wird, stellt jedoch die bevorzugte Arbeitsweise dar.

Die mittlere Korngröße des Granulierhilfsmittels beträgt 0,01 bis 0,8 mm entsprechend der vorstehenden Definition. Zweckmäßigerweise ist die Korngröße des pulverförmigen Granulierhilfsmittels ebenso groß oder geringer als die Korngröße des Bleichaktivators. So beträgt beispielsweise bei einer mittleren Korngröße des Bleichaktivators von 0,01 bis 0,8 mm die Korngröße des Granulierhilfsmittels vorteilhaft 0,01 bis 0,4 mm, wobei der Anteil der Partikel mit einer Korngröße von 0,4 bis 1,6 mm 25 Gewichtsprozent und insbesondere 10 Gewichtsprozent nicht übertrifft.

Das Granulierhilfsmittel besteht aus einem wasserlöslichen Celluloseether, wasserlöslicher Stärke oder einem wasserlöslichen Stärkeether. Beispiele für Celluloseether sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose (als Natriumsalz) und Methylcarboxymethylcellulose (Na-Salz). Als Stärke kommt beispielsweise depolymerisierte Stärke in Betracht. Geeignete Stärkeether sind beispielsweise Carboxymethylstärke, Hydroxyethylstärke und Methylstärke. Als besonders geeignet hat sich Natriumcarboxymethylcellulose erwiesen.

Das Mischen der beiden pulverförmigen Komponenten kann in üblichen, chargenweise oder kontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtungen, die in der Regel mit rotierenden Mischorganen ausgerüstet sind, erfolgen. Je nach Wirksamkeit der Mischvorrichtung liegen die Mischzeiten für ein homogenes Gemisch im allgemeinen zwischen 30 Sekunden und 5 Minuten.

Zur Beschleunigung des Lösungsprozesses bei der späteren Anwendung im Bleichbad können noch geringe Mengen an bekannten, pulverförmigen, in der Tablettenindustrie gebräuchlichen Sprengmitteln zugesetzt werden, sofern die eingesetzten Cellulose- und Stärkeether nicht bereits von sich aus eine gewisse Sprengwirkung entfalten. Brauchbare Sprengmittel sind zum Beispiel teilweise abgebaute Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon, Formaldehydcasein und quellfähige Magnesiumalumosilikate (Veegum). Der Anteil an derartigen Sprengmitteln kann 0 bis 2 Gewichtsprozent des wasserfreien Granulats betragen.

Das trockene Pulvergemisch wird anschließend mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung des noch verbleibenden Granulierhilfsmittels befeuchtet und granuliert. Sofern der Mischer der 1. Mischstufe sich auch für einen Granulierprozeß eignet, kann das Mischgut während des Granulationsprozesses darin verbleiben. Man kann aber auch mit Vorteil das Mischgut nach Abschluß des Mischprozesses in einen Granulator überführen, beispielsweise eine Granuliertrommel oder auf einen rotierenden Granulierteller und dort den Granulationsprozeß vornehmen beziehungsweise zu Ende führen. Bei einer solchen Arbeitsweise wird zweckmäßigerweise ein Teil der Granulierflüssigkeit nach Beendigung der 1. Mischstufe bereits in den Mischer, beispielsweise in dessen Endbereich, eingegeben, um das Mischgut zu befeuchten und der Staubbildung entgegenzuwirken. Beispielsweise werden 5 bis 70 Prozent der Granulierflüssigkeit während des Nachmischens und 95 bis 30 Prozent der Flüssigkeit während des nachfolgenden Granulierens zugeführt.

Soweit nicht Wasser als Granulierflüssigkeit verwendet wird, kommt das in der 2. Misch- und Granulationsstufe eingesetzte Granulierhilfsmittel vorzugsweise in 0,5- bis 5gewichtsprozentiger Lösung zur Anwendung. Höherkonzentrierte, bis 10 Gewichtsprozent Granulierhilfsmittel enthaltende Lösungen empfehlen sich nur, wenn sie hinreichend niedrigviskos sind. Verwendet man Natriumcarboxymethylcellulose in einer Provenienz, so wie sie üblicherweise in Waschmitteln eingesetzt wird, beträgt die Konzentration zweckmäßigerweise nicht mehr als 4 Gewichtsprozent.

Die Menge der aufgetragenen Granulierflüssigkeit ist so zu bemessen, daß ein feuchtes, noch nicht

zum Zusammenbacken neigendes Granulat entsteht. Dies wird dann erreicht, wenn der Wassergehalt des feuchten Granulats zwischen 10 und 35, vorzugsweise 15 bis 25 Gewichtsprozent beträgt. Pulvergemische mit kleinem Kornspektrum und höherem Anteil an pulverförmigen Granulierhilfsmittel können dabei größere Mengen an Granulierflüssigkeit aufnehmen als weniger feinkörnige Gemische mit

5 geringem Anteil an Granulierhilfsmittel.
Dem trockenen Pulvergemisch oder der Granulierflüssigkeit kann, sofern gewünscht, ein Farbstoff oder ein Weißpigment zur Anfärbung oder zur Überdeckung der Eigenfarbe der Rohstoffe zugesetzt werden. Hierfür sind im allgemeinen 0,01 bis 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Fertigprodukt, an Farbstoff oder Farbpigment ausreichend.

10 Der Wassergehalt des Gemisches wird anschließend auf weniger als 2, vorzugsweise weniger als 1 Gewichtsprozent erniedrigt. Das Entziehen des überschüssigen Wassers kann durch Trocknen unter Wärmezufuhr erfolgen, wobei die Temperatur des Granulats zweckmäßigerweise 100°C nicht übersteigt und unterhalb der Schmelztemperatur des Bleichaktivators liegt. Geeignet sind Trockner, die die granulare Struktur des Produkts nicht nachteilig verändern, beispielsweise Horden-, Vakuum- oder

15 Wirbelschichttrockner. Die getrockneten Granulate sollen weniger als 2, vorzugsweise weniger als 1 Gewichtsprozent Wasser enthalten.

Sofern das Granulat zum späteren Einsatz in Waschmitteln bestimmt ist bzw. zu Waschzwecken verwendet werden soll, bei denen ein gewisser Gehalt an solchen Salzen nicht stört, die üblicherweise in Waschmitteln oder bei Waschprozessen eingesetzt werden und die unter Aufnahme von Kristallwasser zu kristallisieren vermögen, kann der Entzug des überschüssigen Wassers auch durch Vermischen der feuchten Granulate mit derartigen wasserentziehenden, im wesentlichen wasserfreien oder

20 wasserarmen Salzen erfolgen. Beispiele für derartige Salze sind Natriumtripolyphosphat, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumsilikat und zum Ionenaustausch befähigte, wasserarme Natriumalumosilikate sowie deren Gemische. Die anzuwendende Menge richtet sich nach dem Wasserbindevermögen der betreffenden Salze sowie dem Wassergehalt des feuchten Granulats. Im Falle des bevorzugt angewendeten wasserfreien Natriumtripolyphosphats beträgt das Mischungsverhältnis von Tripolyphosphat zu feuchtem Granulat 1 : 3 bis 1 : 1,5, insbesondere 1 : 2 bis 1 : 1. Das Vermischen kann in üblichen Mischern oder Granuliertrocknern vorgenommen werden, wobei auch die zur Herstellung der feuchten Granulate verwendeten, mit Mischorganen ausgerüsteten Mischvorrichtungen unmittelbar weiterbenutzt werden können. Auf diese Weise ist eine vereinfachte, insbesondere

30 energiesparende Verarbeitung möglich, da die notwendige Trockenstufe eingespart werden kann.
Weiterhin ist es möglich, dem zum Einsatz in Waschmitteln beziehungsweise in Waschprozessen bestimmten Granulaten während des Granulierprozesses auch solche Stoffe zuzusetzen, die üblicherweise in sehr geringer Menge den Waschmitteln in einem besonderen Mischprozeß getrennt zugesetzt werden. Es handelt sich bei diesen Zusatzstoffen um solche, die bei der üblichen Waschmittelaufbereitung, insbesondere bei der Heißsprühtrocknung, inaktiviert werden beziehungsweise verlorengehen, wie Schaum-inhibitoren und Duftstoffe. Als Schaum-inhibitoren kommen übliche bekannte

40 Entschäumungsmittel, vorzugsweise Polysiloxane sowie deren Gemische mit mikrofeiner Kieselsäure in Frage. Beispiele hierfür sind Polydimethylsiloxan mit einem Gehalt von zirka 1 — 10 Gewichtsprozent an mikrofeiner Kieselsäure. Der Anteil an derartigen Polysiloxanentschäumern kann 1 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 4 Gewichtsprozent, bezogen auf das fertige Granulat, betragen. Das Zumischen des Entschäumers kann bereits in der 1. Mischstufe erfolgen; man kann den Entschäumer aber auch in der Granulierflüssigkeit dispergieren, die zwecks Vermeidung von Entmischungsvorgängen in diesem Falle jedoch ein Teil des Granulierhilfsmittels enthalten soll.

45 Die in der angegebenen Weise hergestellten Granulate weisen ein günstiges Kornspektrum auf. Eventuell vorhandene Überschlagn- und Feinanteile können abgesiebt und nach dem Mahlen der Grobanteile wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Die Granulate sind gut schüttfähig, nichtklebend und mit Rücksicht auf die vollständige Umhüllung der Aktivatorpartikel sehr beständig. Von besonderem Vorteil ist ihr hoher, 90 und mehr Gewichtsprozent betragender Anteil an Aktivsubstanz.

50 Sie lassen sich mit Vorteil in Wasch-, Bleich-, Oxidations- und desinfizierend wirkenden Mitteln einsetzen und behalten ihre guten Eigenschaften auch im Gemisch mit den in diesen Mitteln enthaltenen Wirkstoffen.

55 Beispiele

Beispiel 1

Als Bleichaktivator wurde Tetraacetylenhydylendiamin mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 0,8 mm eingesetzt. Der Kornanteil zwischen 0,8 und 1,6 mm betrug 5 Gewichtsprozent, der Anteil unter 0,01 mm 10 Gewichtsprozent.

2,817 kg des pulverförmigen Bleichaktivators wurden in einem horizontal drehbar angeordneten Mischer, der mit an einer schnell rotierenden Welle angebrachten Misch- und Zerkackerwerkzeugen ausgerüstet war, mit 0,15 kg Na-Carboxymethylcellulose im Verlauf von 1 Minute gemischt. 94 Gewichtsprozent der Carboxymethylcellulose wiesen eine Korngröße von 0,01 bis 0,8 mm, 1 Gewichts-

0 037 026

prozent ein solche von 0,8 bis 1,6 mm und 5 Gewichtsprozent eine solche von weniger als 0,01 mm auf. Der in die erste Mischstufe eingebrachte Anteil der Carboxymethylcellulose betrug 83,3 Prozent der Gesamtmenge.

Anschließend wurde durch die rotierende hohle Antriebswelle des Mixers eine Lösung von 30 g Na-Carboxymethylcellulose (16,7 Prozent der Gesamtmenge) und 2,25 g eines Farbstoffes (Pigment blau) in 1,18 kg Wasser im Verlauf von 5 Minuten auf das in Bewegung gehaltene Mischgut aufgebracht und anschließend noch 1 Minute nachgranuliert. Nach dem Trocknen auf einen Wassergehalt von weniger als 1 Gewichtsprozent wurden die Fein- und Grobanteile mit einer Korngröße von unter 0,5 mm und über 1,5 mm ausgesiebt. Der Anteil an Granulat mit einem Kornspektrum zwischen 0,5 und 1,5 mm betrug 75 Gewichtsprozent. Das Granulat war homogen, gut schüttfähig und lagerstabil und wies die folgende Zusammensetzung (als wasserfreie Substanz gerechnet) auf:

93,95 Gewichtsprozent Tetraacetylenhydriamin
5,98 Gewichtsprozent Na-Carboxymethylcellulose
0,07 Bleichaktivator Farbstoff.

Beispiel 2

42,0 kg des in Beispiel 1 eingesetzten pulverförmigen Tetraacetylenhydriamins wurden in einem mit rotierenden Mischorganen ausgerüsteten Trommelmischer (LÖDIGE-Mischer) mit 2,24 kg Na-Carboxymethylcellulose der in Beispiel 1 angegebenen Korngröße (88,2 Prozent der insgesamt eingesetzten Menge) 2 Minuten gemischt und anschließend unter ständigem weiterem Mischen mit einer Lösung von 170,4 g Na-Carboxymethylcellulose in 5,51 kg Wasser (3gewichtsprozentig) besprüht zwecks Bindung staubförmiger Anteile. Das Mischgut wurde in einen kontinuierlich arbeitenden Mischgranulator (Leistung 800 kg/h) überführt. Der Auslauf dieses Mixers war über Transportbänder mit dem Einlauf verbunden, so daß das Produkt im Kreislauf geführt werden konnte. Im Verlauf von 9 Minuten wurden 4,3 kg einer 3prozentigen Lösung von Na-Carboxymethylcellulose (entsprechend 129 g) durch die rotierende Welle des Granulationsmischers zugeführt. Es wurde noch 1 Minute nachgranuliert und dann das Produkt aus dem Kreislauf herausgeführt.

Die Hauptmenge des Granulates wurde in einer Vakuumtrockenvorrichtung bei 67 mbar (50 Torr) im Verlauf von 24 Stunden auf einen Wassergehalt von unter 1 Gewichtsprozent getrocknet. 3 kg des feuchten Granulates wurden in einem Wirbelschichttrockner mit Luft, die eine Eintrittstemperatur von 57°C aufwies, während 10 Minuten auf den gleichen Trocknungsgrad getrocknet. In beiden Fällen betrug der Anteil des Granulates mit einer Korngröße von 0,5 bis 1,5 mm 65 Gewichtsprozent. Überschlag und Feinanteile wurden ausgesiebt und nach Mahlen der Grobanteile in den nachfolgenden Granulationsprozeß eingegeben.

Das Granulat besaß die gleichen vorteilhaften Eigenschaften wie in Beispiel 1 und wies die folgende Zusammensetzung (wasserfreie Substanz) auf:

94,3 Gewichtsprozent Tetraacetylenhydriamin
5,7 Gewichtsprozent Na-Carboxymethylcellulose.

Beispiel 3

In einen kontinuierlich arbeitenden Mischer wurden 95 Gewichtsteile des in Beispiel 1 verwendeten Tetraacetylenhydriamins mit 5 Gewichtsteilen Na-Carboxymethylcellulose kontinuierlich gemischt. Im letzten Drittel des Mixers wurden mittels Düsen 10 Gewichtsteile einer Lösung von 0,34 Gewichtsteilen Na-Carboxymethylcellulose in 11 Gewichtsteilen Wasser (3prozentige Lösung) zwecks Staubbindung kontinuierlich auf das Mischgut aufgesprüht. Das angefeuchtete Gemisch gelangte in einen kontinuierlich arbeitenden Granulator (vgl. Beispiel 2), wo es mit 10 Gewichtsteilen einer Lösung von 96,33 Gewichtsprozent Wasser, 3 Gewichtsprozent Na-Carboxymethylcellulose und 0,67 Gewichtsprozent Farbstoff (vgl. Beispiel 1) besprüht und granuliert wurde. Aus dem Granulator gelangte das Gut auf ein Transportband, von dem aus ein Teilstrom von 70 Gewichtsprozent ausgeschleust und ein Teilstrom von 30 Gewichtsprozent in den Granulator zurückgeführt wurden. Das fertige Granulat wies nach dem Trocknen die folgende Zusammensetzung auf:

94,37 Gewichtsprozent Tetraacetylenhydriamin
5,56 Gewichtsprozent Na-Carboxymethylcellulose
0,07 Gewichtsprozent Farbstoff.

67 Gewichtsprozent des Granulates wiesen ein Kornspektrum zwischen 0,5 und 1,5 mm auf. Das nach dem Trocknen ausgesiebte Feingut und der gemahlene Überschlag wurden kontinuierlich ebenfalls in den Granulator zurückgeführt.

Beispiel 4

Entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Herstellungsweise wurden 91,45 Gewichtsteile Tetraacetylethylendiamin, das folgende Korngröße aufwies (in Gewichtsprozent):

1,6 mm — 0,8 mm = 1%
 0,8 mm — 0,1 mm = 85%
 0,1 mm — 0,01 mm = 9%
 kleiner als 0,01 mm = 5%

mit 3,048 Gewichtsteilen eines Polysiloxan-Entschäumers (bestehend aus 93 Gewichtsprozent Polydimethylsiloxan und 7 Gewichtsprozent silanierter mikrofeiner Kieselsäure) und 4,8 Gewichtsteilen Na-Carboxymethylcellulose 2 Minuten gemischt. Anschließend wurden durch die hohle Antriebswelle des Mixers 0,629 Gewichtsteile Natrium-Carboxymethylcellulose in Form einer 3%igen wäßrigen Lösung im Verlauf von 5 Minuten zugeführt und danach der Granulationsprozeß noch 1 Minute fortgesetzt. Nach dem Trocknen bei einer Temperatur von 60° C und dem Absieben der Anteile unter 0,5 und über 1,5 mm Korndurchmesser wurden 76 Gewichtsprozent eines homogenen, gut schüttfähigen Granulates erhalten, das bei der Anwendung in der Waschmaschine zusammen mit einem nicht schaumgebremsten Vollwaschmittel ein Waschen ohne störende Schaumentwicklung ermöglichte.

Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei jedoch der Polysiloxan-Entschäumer in der wäßrigen, Carboxymethylcellulose enthaltenden Granulierflüssigkeit dispergiert worden war. Hinsichtlich seiner Eigenschaften entsprach das Produkt dem des Beispiels 4.

Beispiel 6

42,0 kg des in Beispiel 1 eingesetzten pulverförmigen Tetraacetylethylendiamins wurden in einem mit rotierenden Mischorganen ausgerüsteten Trommelmischer (LÖDIGE-Mischer) mit 2,24 kg Na-Carboxymethylcellulose der in Beispiel 1 angegebenen Korngröße (88,2 Prozent der insgesamt eingesetzten Menge) 2 Minuten gemischt und anschließend unter ständigem weiterem Mischen mit einer Lösung von 170,4 g Na-Carboxymethylcellulose in 5,51 kg Wasser (3gewichtsprozentig) besprüht zwecks Bindung staubförmiger Anteile. Das Mischgut wurde in einen kontinuierlich arbeitenden Mischgranulator (Leistung 800 kg/h) überführt. Der Auslauf dieses Mixers war über Transportbänder mit dem Einlauf verbunden, so daß das Produkt im Kreislauf geführt werden konnte. Im Verlauf von 9 Minuten wurden 4,3 kg einer 3prozentigen Lösung von Na-Carboxymethylcellulose (entsprechend 129 g) durch die rotierende Welle des Granulationsmischers zugeführt.

Im Anschluß daran wurden 40 kg wasserfreies Natriumtripolyphosphat (Phase-II-Gehalt 92 Gewichtsprozent, Diphosphatgehalt 2 Gewichtsprozent) im Verlauf von 3 Minuten zugemischt und der Granulationsprozeß noch 3 Minuten fortgesetzt. Es wurde ein trockenes, gut rieselfähiges Granulat erhalten mit einem Anteil von 58 Gewichtsprozent der Korngröße 0,5 bis 1,5 mm. Überslag und Feinanteile wurden ausgesiebt und nach Mahlen der Großanteile in den nachfolgenden Granulationsprozeß eingegeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, leichtlöslichen Granulates mit einem Gehalt an Bleichaktivatoren, bei dessen Durchführung man in einer Misch- und Granuliertvorrichtung 90 bis 98 Gewichtsprozent (auf wasserfreie Bestandteile bezogen) des aus einer Verbindung aus der Klasse der N-acylierten Amine, Amide, Diketopiperazine und Glykolorile bestehenden und eine mittlere Korngröße von 0,01 bis 0,8 mm aufweisenden pulverförmigen Bleichaktivators mit 10 bis 2 Gewichtsprozent (auf wasserfreie Bestandteile bezogen) eines aus einer Verbindung aus der Klasse der wasserlöslichen Celluloseether, Stärke und Stärkeether bestehenden Granulierhilfsmittels in der Weise zusammenbringt, daß man den pulverförmigen Bleichaktivator in einer 1. Mischstufe mit 50 bis 100 Gewichtsprozent des insgesamt anzuwendenden, als schüttfähiges Pulver mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 0,8 mm vorliegenden Granulierhilfsmittels vermischt, worauf man in einer 2. Misch- und Granulationsstufe das Gemisch mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung, die den Rest des Granulierhilfsmittels in 0,1- bis 10gewichtsprozentiger Lösung enthält, befeuchtet und granuliert, worauf man dem feuchten Granulat so viel Wasser entzieht, daß der Wassergehalt weniger als 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 1 Gewichtsprozent, beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Bleichaktivator Tetraacetylet-

0 037 026

prozent eine solche von 0,8 bis 1,6 mm und 5 Gewichtsprozent eine solche von weniger als 0,01 mm auf. Der in die erste Mischstufe eingebrachte Anteil der Carboxymethylcellulose betrug 83,3 Prozent der Gesamtmenge.

Anschließend wurde durch die rotierende hohle Antriebswelle des Mixers eine Lösung von 30 g Na-Carboxymethylcellulose (16,7 Prozent der Gesamtmenge) und 2,25 g eines Farbstoffes (Pigment blau) in 1,18 kg Wasser im Verlauf von 5 Minuten auf das in Bewegung gehaltene Mischgut aufgebracht und anschließend noch 1 Minute nachgranuliert. Nach dem Trocknen auf einen Wassergehalt von weniger als 1 Gewichtsprozent wurden die Fein- und Grobanteile mit einer Korngröße von unter 0,5 mm und über 1,5 mm ausgesiebt. Der Anteil an Granulat mit einem Kornspektrum zwischen 0,5 und 1,5 mm betrug 75 Gewichtsprozent. Das Granulat war homogen, gut schüttfähig und lagerstabil und wies die folgende Zusammensetzung (als wasserfreie Substanz gerechnet) auf:

93,95 Gewichtsprozent Tetraacetylenharnstoff	5
5,98 Gewichtsprozent Na-Carboxymethylcellulose	
0,07 Bleichaktivator Farbstoff.	10

Beispiel 2

42,0 kg des in Beispiel 1 eingesetzten pulverförmigen Tetraacetylenharnstoffs wurden in einem mit rotierenden Mischorganen ausgerüsteten Trommelmischer (LÖDIGE-Mischer) mit 2,24 kg Na-Carboxymethylcellulose der in Beispiel 1 angegebenen Korngröße (88,2 Prozent der insgesamt eingesetzten Menge) 2 Minuten gemischt und anschließend unter ständigem weiterem Mischen mit einer Lösung von 170,4 g Na-Carboxymethylcellulose in 5,51 kg Wasser (3 Gewichtsprozentig) besprüht zwecks Bindung staubförmiger Anteile. Das Mischgut wurde in einen kontinuierlich arbeitenden Mischgranulator (Leistung 800 kg/h) überführt. Der Auslauf dieses Mixers war über Transportbänder mit dem Einlauf verbunden, so daß das Produkt im Kreislauf geführt werden konnte. Im Verlauf von 9 Minuten wurden 4,3 kg einer 3prozentigen Lösung von Na-Carboxymethylcellulose (entsprechend 129 g) durch die rotierende Welle des Granulationsmischers zugeführt. Es wurde noch 1 Minute nachgranuliert und dann das Produkt aus dem Kreislauf herausgeführt.

Die Hauptmenge des Granulates wurde in einer Vakuumtrockenvorrichtung bei 67 mbar (50 Torr) im Verlauf von 24 Stunden auf einen Wassergehalt von unter 1 Gewichtsprozent getrocknet. 3 kg des feuchten Granulates wurden in einem Wirbelschichttrockner mit Luft, die eine Eintrittstemperatur von 57°C aufwies, während 10 Minuten auf den gleichen Trocknungsgrad getrocknet. In beiden Fällen betrug der Anteil des Granulates mit einer Korngröße von 0,5 bis 1,5 mm 65 Gewichtsprozent. Überschlag und Feinanteile wurden ausgesiebt und nach Mahlen der Grobanteile in den nachfolgenden Granulationsprozeß eingegeben.

Das Granulat besaß die gleichen vorteilhaften Eigenschaften wie in Beispiel 1 und wies die folgende Zusammensetzung (wasserfreie Substanz) auf:

94,3 Gewichtsprozent Tetraacetylenharnstoff	40
5,7 Gewichtsprozent Na-Carboxymethylcellulose.	

Beispiel 3

In einen kontinuierlich arbeitenden Mischer wurden 95 Gewichtsteile des in Beispiel 1 verwendeten Tetraacetylenharnstoffs mit 5 Gewichtsteilen Na-Carboxymethylcellulose kontinuierlich gemischt. Im letzten Drittel des Mixers wurden mittels Düsen 10 Gewichtsteile einer Lösung von 0,34 Gewichtsteilen Na-Carboxymethylcellulose in 11 Gewichtsteilen Wasser (3prozentige Lösung) zwecks Staubbildung kontinuierlich auf das Mischgut aufgesprüht. Das angefeuchtete Gemisch gelangte in einen kontinuierlich arbeitenden Granulator (vgl. Beispiel 2), wo es mit 10 Gewichtsteilen einer Lösung von 98,33 Gewichtsprozent Wasser, 3 Gewichtsprozent Na-Carboxymethylcellulose und 0,67 Gewichtsprozent Farbstoff (vgl. Beispiel 1) besprüht und granuliert wurde. Aus dem Granulator gelangte das Gut auf ein Transportband, von dem aus ein Teilstrom von 70 Gewichtsprozent ausgeschleust und ein Teilstrom von 30 Gewichtsprozent in den Granulator zurückgeführt wurden. Das fertige Granulat wies nach dem Trocknen die folgende Zusammensetzung auf:

94,37 Gewichtsprozent Tetraacetylenharnstoff	50
5,56 Gewichtsprozent Na-Carboxymethylcellulose	
0,07 Gewichtsprozent Farbstoff.	55

67 Gewichtsprozent des Granulates wiesen ein Kornspektrum zwischen 0,5 und 1,5 mm auf. Das nach dem Trocknen ausgesiebte Feingut und der gemahlene Überschlag wurden kontinuierlich ebenfalls in den Granulator zurückgeführt.

10. A process as claimed in Claims 1 to 8, characterized in that at least one salt free or substantially free from water and binding water of crystallization is added to the moist granulate.

11. A process as claimed in Claim 10, characterized in that sodium tripolyphosphate is used as the salt binding water of crystallization in a ratio by weight of salt to moist granulate of from 1 : 3 to 1 : 1.5 and preferably in a ratio of from 1 : 2 to 1 : 1.

12. A process as claimed in Claims 1 to 8, characterized in that a defoamer is added during mixing or granulation.

13. A process as claimed in Claim 12, characterized in that polysiloxanes and mixtures thereof with microfine silica are used as the defoamer.

14. A process as claimed in Claim 13, characterized in that the defoamer is added in a quantity of from 1 to 5% by weight, based on the final granulate.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un granulat aisément soluble et stable au stockage ayant une teneur en activateurs de blanchiment, pour la mise en oeuvre duquel on réunit dans un appareil de mélange et de granulation 90 à 98% en poids (par rapport aux constituants anhydres) de l'activateur de blanchiment pulvérulent consistant en un composé de la classe des amines, amides, dicétopipérazines et glycoluriles N-acylées et présentant une granulométrie moyenne de 0,01 à 0,8 mm, avec 10 à 2% en poids (par rapport aux constituants anhydres) d'un auxiliaire de granulation consistant en un composé de la classe des éthers de cellulose, de l'amidon et des éthers d'amidon solubles dans l'eau, ceci en mélangeant l'activateur de blanchiment pulvérulent dans un 1er stade de mélange avec 50 à 100% en poids de l'agent de granulation devant être utilisé en tout, qui se présente sous la forme d'une poudre capable de ruisseler et ayant une granulométrie moyenne de 0,01 à 0,8 mm, après quoi, dans un 2e stade de mélange et de granulation, on humectant le mélange avec de l'eau ou avec une solution aqueuse qui contient le restant de l'auxiliaire de granulation sous la forme d'une solution à 0,1 à 10% en poids et en le granulant, après quoi on élimine du granulat humide suffisamment d'eau pour que la teneur en eau s'élève à moins de 2% en poids, de préférence à moins de 1% en poids.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme activateur de blanchiment de la tétracétyl-éthylène diamine.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme auxiliaire de granulation de la carboxyméthyl-cellulose sodique.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans le 1er stade de mélange on utilise 80 à 95% en poids de l'auxiliaire de granulation devant être utilisé en tout.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans le 2e stade de mélange et de granulation on utilise une solution aqueuse à 0,5 à 5% en poids de l'auxiliaire de granulation.
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que dans le 2e stade de mélange et de granulation on règle une teneur en eau du granulat humide de 10 à 35, en particulier de 15 à 25% en poids.
7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans le 2e stade de mélange et de granulation on humecte la matière mélangée tout d'abord avec une partie de la solution aqueuse de l'auxiliaire de granulation et poursuit l'opération de mélange pendant encore un certain temps, après quoi on transfère le mélange dans un granulateur et on le granule après addition du restant de la solution aqueuse.
8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on adjoint au mélange pulvérulent ou au liquide de granulation un colorant ou un pigment coloré.
9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on sèche le granulat humide à une température élevée qui ne dépasse pas 100°C.
10. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on adjoint au granulat humide au moins un sel, anhydre ou pauvre en eau, qui fixe de l'eau de cristallisation.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'en tant que sel fixant de l'eau de cristallisation on utilise du tripolyphosphate de sodium dans le rapport pondéral entre sel et granulat humide de 1 : 3 à 1 : 1,5, de préférence de 1 : 2 à 1 : 1.
12. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce que pendant le mélange ou la granulation on ajoute un agent anti-mousse.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on ajoute comme agent anti-mousse des polysiloxanes de même que leurs mélanges avec de la silice microfine.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la proportion de l'agent anti-mousse, par rapport au granulat terminé, s'élève à 1 à 5% en poids.